Ueber

arsenhaltige Verbindungen

der

Xylolreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Richard Seemann

aus Berlin.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1892.

Referent: Professor Dr. **A. Michaelis.**

In den letzten Jahrzehnten haben sich die Arbeiten der Chemiker nicht nur, wie in früheren Jahren, rein auf dem Gebiete der organischen Chemie bewegt, sondern es ist einem neuentstandenen Mittelgebiet, zwischen anorganischer und organischer Chemie stehend, reges Interesse entgegengebracht worden. Die Verbindungen dieses Gebietes, bei welchen in anorganische Substanzen organische Radikale eingetreten sind, haben besonders für die theoretische Chemie eine grosse Bedeutung erlangt.

Oft ist es erst durch Vermittlung derselben möglich geworden, die Constitution der ihnen zu Grunde liegenden anorganischen Verbindungen festzustellen, und auch zur Entscheidung über die Werthigkeit einzelner Elemente haben diese anorganisch-organischen Verbindungen gute Dienste geleistet. Ich will nur an die Isomerien der Platinbasen erinnern, deren Constitution erst durch die interessanten Untersuchungen Jörgensen's[1] aufgeklärt ist. Es bestehen bekanntlich zwei Verbindungen von der Formel $Pt(NH_3)_2Cl_2$, eine von Reiset und die andere von Peyrone, deren Isomerie zuerst von letzterem und später bestimmter von Cleve[2] nachgewiesen wurde. Die Constitution dieser Verbindungen ist sehr wahrscheinlich

$$Pt\begin{cases} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{cases} \quad \text{und} \quad Pt\begin{cases} NH_3NH_3Cl \\ Cl \end{cases}$$

[1] Jour. f. pract. Chem. [2] 33, 489.

[2] Ann. Chem. Pharm. 61, 179.

aber es ist unsicher, ob z. B. die erste Formel der Verbindung von Reiset oder der von Peyrone entspricht. Die Entscheidung dieser Frage wurde von Cleve durch Untersuchung der Additionsproducte von Anilin, und von Jörgensen durch Untersuchung derjenigen von Pyridin herbeizuführen gesucht.

Auch der Nachweis der Constitution der schwefligen Säure H_2SO_3, die freilich nur in ihren Salzen beständig ist, konnte nur durch organische Derivate dieser Säure erbracht werden.

Für die Säure H_2SO_3 ist entweder die Constitution HSO_2OH oder $SO\begin{<}^{OH}_{OH}$ möglich. Das Experiment entschied für erstere Formel, nach welcher also ein Atom Wasserstoff an Schwefel und das andere an Sauerstoff gebunden ist. Es ist dies einerseits durch die Strecker'sche Reaction[1] bewiesen, nach welcher durch Einwirkung von Jodalkyl auf schwefligsaures Alkali die Salze der Alkylsulfosäuren entstehen, in denen das Alkyl sicher an Schwefel gebunden ist, z. B.

$$K_2SO_3 + C_2H_5J = C_2H_5SO_3K + KJ,$$

andererseits durch die Bildung von Aethylsulfonsäureäthylester vermittelst der Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Silber:

$$Ag_2SO_3 + 2\,C_2H_5J = C_2H_5SO_2OC_2H_5 + 2\,AgJ,$$

während durch Einwirkung von Alkohol auf Thionylchlorür der mit der vorhergehenden Verbindung isomere Schwefligsäureäthylester entsteht.

$$SOCl_2 + 2\,C_2H_5OH = SO(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

In ganz entsprechender Weise zeigten Michaelis[2] und Landmann, dass der selenigen Säure die Constitution

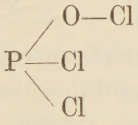
---

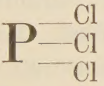
[1] Ann. Chem. 241, 150.

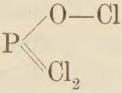
[2] Ann. Chem. 241, 153.

$SeO<^{OH}_{OH}$ zukommt, da der durch Einwirkung von Alkohol auf Selenylchlorid $SeOCl_2$ erhaltene Ester, der sicher die Constitution $SeO(OC_2H_5)_2$ haben muss, sich mit dem aus Jodaethyl und selenigsaurem Silber erhaltenen Ester als identisch erwies. Wie bereits erwähnt wurde, sind die anorganisch-organischen Verbindungen auch für die Entscheidung über die Werthigkeit vieler Elemente von besonderem Interesse geworden. Es ist durch sie z. B. der exacte Beweis für die Fünfwerthigkeit der Elemente der Stickstoffgruppe erbracht, während man früher annahm, dieselben seien nur dreiwerthig und die Verbindungen, in welchen eine höhere Werthigkeit erscheint, wie in NH_4Cl, PCl_5 etc., seien nur molekulare Additionen.

Das Phosphoroxychlorid musste, wenn wir in ihm den Phosphor als dreiwerthig betrachten, die Constitutionsformel



haben, ist er dagegen fünfwerthig, so muss die Constitution durch  ausgedrückt werden.

Diese Frage konnte am einfachsten entschieden werden durch Darstellung einer Verbindung, die ihrer Entstehung nach die Constitution  haben und dann entweder isomer oder identisch mit dem Phosphoroxychlorid sein musste. Da eine solche Verbindung jedoch einen Rest der unterchlorigen Säure enthält, so war ihre Existenzfähigkeit voraussichtlich unmöglich. Dagegen konnte leicht die entsprechende Phenylverbindung erhalten werden. Das Triphenylphosphinoxyd war schon bekannt; es handelte sich also um die Darstellung der

Verbindung $P<\begin{matrix}O\,C_6H_5\\(C_6H_5)_2\end{matrix}$ die Michaelis und La Coste durch Erhitzen von $P<\begin{matrix}Cl\\(C_6H_5)_2\end{matrix}$ mit C_6H_5OH erhielten.

Diese letztere Verbindung vereinigt sich leicht mit Sauerstoff zu Phenoxyldiphenylphosphinoxyd.

$$\begin{matrix}C_6H_5-O\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>P=O;$$

mit Schwefel zu Phenoxyldiphenylphosphinsulfid

$$\begin{matrix}C_6H_5-O\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>P=S.$$

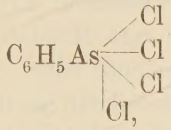
Bei der Addition von Jodmethyl entsteht

$$\begin{matrix}C_6H_5-O\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>P\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}$$

oder das Phenoxyldiphenylphosphoniumjodid. Das äusserst leichte Entstehen dieser additionellen Verbindungen beweist das Vorhandensein noch zweier in der ursprünglichen Verbindung zur Verfügung stehender Affinitäten des Phosphoratoms und nöthigt zu dem Schluss, dass in demselben dreiwerthiger Phosphor enthalten ist. Dann ist aber für das Triphenylphosphinoxyd nur die Formel $(C_6H_5)_3P=O$ möglich, oder der Phosphor ist in dieser Verbindung und somit auch in dem Phosphoroxychlorid und analogen Verbindungen fünfwerthig. (Vgl. Polis, Grundzüge der theoretischen Chemie, Aachen 1887, Seite 120.)

Auch organische Verbindungen des Arsens machen uns die Fünfwerthigkeit des Arsenatoms sehr wahrscheinlich. Ist z. B. im Arsenchlorür $AsCl_3$ ein Chloratom durch den Phenylrest C_6H_5 ersetzt, wie im Monophenylarsindichlorür $C_6H_5-AsCl_2$, so werden mit Leichtigkeit zwei Atome Chlor addirt, indem Arsen in den fünf-

werthigen Zustand übergeht, es bildet sich das Tetrachlorid



während das Arsentrichlorid selbst kein Chlor zu addiren im Stande ist.

Auch das Wismuth, das in seinen anorganischen Verbindungen noch nicht die Pentavalenz erkennen lässt, zeigt sich in seinen organischen Derivaten fünfwerthig, indem das Wismuthtriphenyl ebenso leicht wie das Triphenylstibin und -arsin Chlor und Brom aufnimmt, und dadurch sehr beständige und schön krystallisirte Verbindungen $(C_6H_5)_3BiCl_2$, $(C_6H_5)_3BiBr_2$ liefert.

Prinzipiell sollten eigentlich alle Elemente in organische Verbindungen eintreten können. Mendelejeff[1] ist jedoch der Ansicht, dass nur die Elemente der Hauptreihe dazu im Stande sind. In den Gliedern der Nebenreihe tritt nach ihm mehr der metallische, basische Charakter hervor, während die entsprechenden Glieder der Nebenreihe eher saure Eigenschaften besitzen. So herrscht ein deutlicher Unterschied zwischen V, N, Ta aus der Nebenreihe und P, As, Sb, Bi, indem erstere in ihrer höchsten Oxydationsstufe weniger energische Säureoxyde liefern, als letztere. Die Glieder der Nebenreihen liefern nicht flüchtige Wasserstoff- und metallorganische Verbindungen, wie die entsprechenden Glieder der Hauptreihen. Da von den Elementen der Hauptreihen Zn, Cd, As, Sb, Se, Te, Br, J, Sn, Pb, Hg, Bi nach allgemeinem Verfahren in metallorganische Verbindungen eingeführt werden können, so ist mit Bestimmtheit vorauszusetzen, dass die hierher gehörigen Elemente sämmtlich metallorganische Verbindungen geben werden. Die Versuche von Buckton, Cahours u. A., vom $TiCl_4$ ausgehend $Ti(C_2H_5)_4$ dar-

[1] Ann. Suppl. VIII, 152.

zustellen, sind erfolglos geblieben, ungeachtet der grossen Aehnlichkeit zwischen $TiCl_4$ und $SiCl_4$ sowie $SnCl_4$. Sollten daher, sagt Mendelejeff, metallorganische Verbindungen der Elemente der Nebenreihen erhalten werden, so werden dieselben in ihrem Verhalten ganz verschieden von den bisher bekannten metallorganischen Körpern sein, ähnlich wie die Wasserstoffverbindungen von Pd, Cu und Nb in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Verbindungen aus den Hauptreihen nicht übereinstimmen. Schwerlich werden nach ihm flüchtige Wasserstoff- oder Aethylverbindungen von Ti, Nb, Mo, W, Ur erhalten werden. Es ist aber eine derartige Verbindung dargestellt, nämlich eine flüchtige organische Wolframverbindung[1] $Wo(CH_3)_4J_2$, die von Riche und später von Cahours durch Erhitzen von Wo mit JCH_3 erhalten wurde.

Mendelejeff scheint diese Verbindung nicht bekannt gewesen zu sein, oder er hat ihre Existenz bezweifelt. Jedenfalls hat er sich über diese Verbindung, die, wenn sie wirklich existirt, seine Theorie umstossen würde, in keiner Weise geäussert.

Es sind demnach organische Verbindungen mit den meisten Elementen bekannt und hierbei, bei der Zusammenstellung dieser Verbindungen, können wir im periodischen System die einzelnen Gruppen der Elemente zusammenfassen.

Die Halogene finden wir sehr häufig in organischen Verbindungen, wie z. B. in

$$(C_2H_5)F,\ (C_2H_5)Cl,\ (C_2H_5)Br,\ (C_2H_5)J.$$

Diese Verbindungen sind längst bekannt, ebenso wie diejenigen der Alkyle mit zweiwerthigen Nichtmetallen.

$$(C_2H_5)_2O,$$
$$(C_2H_5)_2S,$$
$$(C_2H_5)_2Se,$$
$$(C_2H_5)_2Te.$$

[1] Ann. Chem. Pharm. 122, 70, Jahresber. f. 1858, 373.

Von den drei- und fünfwerthigen Elementen sind gleichfalls organische Verbindungen bekannt, wie:

$N(CH_3)_3$
$P(CH_3)_3$
$As(CH_3)_3$
$Sb(CH_3)_3$
$Bi(CH_3)_3$
und $B(C_2H_5)_3$.

Von den vierwerthigen Elementen vermögen sich die Elemente Si, Ge, Sn und Pb, leicht mit organischen Radicalen zu vereinigen. Vom Aethyl haben wir z. B. die Derivate:

$Si(C_2H_5)_4$
$Ge(C_2H_5)_4$
$Sn(C_2H_5)_4$
$Pb(C_2H_5)_4$.

Auch andere Metalle, als die in letzter Gruppe aufgeführten, können mit Alkylen verbunden sein, z. B. haben wir

$Na(C_2H_5)$, $K(C_2H_5)$ } nicht in freiem Zustande
$Be(C_2H_5)_2$
$Mg(C_2H_5)_2$
$Zn(C_2H_5)_2$
$Cd(C_2H_5)_2$
$Hg(C_2H_5)_2$
$Al(C_2H_5)_3$
$Tl(C_2H_5)_2Cl$.

Wir sehen also, dass viele Metalle auf dem Zwischengebiet der organischen und anorganischen Chemie wiederzufinden sind. Es ist noch nicht gelungen Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ag, Au und Os mit organischen Resten in Verbindung treten zu lassen.

Es ist noch zu bemerken, dass die bisher angeführten Elemente zuerst nur mit Resten von aliphatischen Verbindungen verbunden waren. In jüngster Zeit wurden

nun analoge Verbindungen aus der aromatischen Reihe darzustellen versucht und es ist auch gelungen, eine ganze Reihe von Elementen in das Benzol einzuführen. Neben den sog. aromatischen Quecksilberverbindungen sind die aromatischen Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe von besonderem Interesse. Durch die Arbeiten von A. Michaelis und seinen Schülern ist uns dieses Gebiet fast vollständig erschlossen worden.

Da ich mich im Nachstehenden besonders mit den organischen Arsenverbindungen beschäftigen werde, so sei es mir gestattet, etwas näher auf diese einzugehen.

Die Kenntniss dieser Verbindungen erfreut sich schon eines ziemlich hohen Alters. Bereits im Jahre 1760 erhielt Cadet[1] durch Destillation von As_2O_3 mit essigs. Kalium eine schwere, rauchende und leicht entzündliche Flüssigkeit von äusserst widrigem Geruch. Er wusste aber nur, dass dieses, später von Bunsen[2] richtig erkannte, Gemisch von Kakodyl und Kakodyloxyd Arsen enthielt und äusserst giftige Eigenschaften besass. Diese unter dem Namen „Cadet's rauchende arsenikalische Flüssigkeit" bekannte Arsenverbindung wurde für viele Chemiker Gegenstand zur Untersuchung. Bunsen gelang es im Jahre 1839, das Kakodyloxyd und daraus durch Behandeln mit Halogenwasserstoff die Halogenverbindungen des Kakodyls darzustellen. Bald wurden Additionsproducte von Kakodyloxyd mit Halogenverbindungen des Quecksilbers, sowie auch Doppelverbindungen mit anderen Chlormetallen dargestellt. Es schlossen sich die Kakodylsäure und die Sulfosäure an, in denen das Arsen uns fünfwerthig entgegentritt; die Fünfwerthigkeit zeigte sich beim Superchlorid am deutlichsten. Diese Verbindungen des Arsens mit Methyl-Gruppen wurden von Kolbe der des Zinks mit dem Methyl gleichgestellt, man glaubte im Kakodyl ein Analogon des Zinkmethyls zu haben.

[1] Mém. de. Math. et. Phys. des savants étrangers 3, 363.
[2] Ann. Chem. Pharm. 31, 175.

Frankland wies dann auf die Verbindungen des Phosphor hin. Er betrachtete das Kakodyl als ein Analogon des Arsendisulfids und das Oxyd als Analogon der arsenigen Säure und schliesslich sah er in der Kakodylsäure den Typus der Arsensäure.

Nun wurden die arsenhaltigen Verbindungen aus der Reihe der Radicale, zu denen man sie ihrer leichten Reactionsfähigkeit wegen rechnen zu müssen geglaubt hatte, gestrichen und vollständig den von Würtz, Hofmann und Thénard erhaltenen Ammonium- und Phosphoniumbasen zur Seite gestellt.

Die Richtigkeit dieser Annahme ergab sich auch bald aus den Arbeiten von Cahours 1853 und Landolt 1854, die Arsenverbindungen darstellten, welche bekannten Phosphoniumverbindungen vollständig analog waren, wie z. B. $As(CH_3)_4J$.

Landolt hatte in seiner Promotionsarbeit darauf hingewiesen, dass die Aethylverbindungen in jeder Beziehung den Methylverbindungen entsprächen. Auch Propylverbindungen wurden von Wöhler[1] dargestellt.

Hofmann stellte Doppelverbindungen des Triaethylarsins mit Platinchlorid und Goldchlorid, sowie dieselben Doppelverbindungen mit Triaethylphosphin und -stibin dar.

Andere ähnliche Arsenverbindungen wurden von mehreren Chemikern dargestellt, sogar Doppelverbindungen, welche neben Arsen Phosphor und Ammonium enthielten.

Besonders hervorzuheben sind die von Hofmann[2] veröffentlichten, welche Reste ungesättigter Kohlenwasserstoffe führen, ferner die Doppelverbindungen

$$C_2H_4Br—As(CH_3)_3Br$$

und die Diarsoniumverbindung

$$C_2H_4\begin{<}As(CH_3)_3Br\\As(CH_3)_3Br.\end{}$$

[1] Ann. Chem. Pharm. 13, 127.

[2] Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 306.

Hofmann stellte auch eine der letzteren Formel entsprechende Verbindung dar, die für ein Arsenatom ein P-atom enthält, also:

$$C_2H_4 \begin{< As(CH_3)_3Br \\ P(CH_3)_3Br,$$

ausserdem erwähnt er eine Arsammoniumverbindung:

$$C_2H_4 \begin{< As(C_2H_5)_3Cl \\ NH_3Cl.$$

Die bis dahin erwähnten Verbindungen gehörten ausnahmslos der aliphatischen Reihe an. Die erste aromatische Arsenverbindung wurde von A. Michaelis[1] erhalten.

Es war dies das Monophenylarsenchlorür, $(C_6H_5)AsCl_2$, oder das Phenylchlorarsin, das er durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Arsentrichlorid erhalten hatte. Dieses Phenylarsenchlorür addirte leicht 2 Atome Chlor, tauschte Sauerstoff und ebenso Schwefel gegen Chlor ein, war überhaupt sehr reactionsfähig. Durch Addition von Chlor zu dem Phenylarsenoxyd wurde das Oxychlorid $C_6H_5AsOCl_2$,[2] aus diesem oder dem Phenylarsentetrachorid $C_6H_5AsCl_4$ die wichtige Phenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$ erhalten. Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf das Phenylarsenchlorür entstanden die gemischten tertiären aromatischen Arsine, wie

$$C_6H_5As(CH_3)_2,$$
$$C_6H_5As(C_2H_5)_2.$$

Durch weitere Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phenylarsenchlorür erhielt Michaelis das Diphenylarsenchlorür,[3] das im Jahre 1878 von La Coste und A. Michaelis[4] näher untersucht wurde. Dieselben stellten auch das Diphenylarsintrichlorid $(C_6H_5)_2AsCl_3$, die Diphenylarsinsäure $(C_6H_5)_2AsO(OH)$ und die tertiären Arsine

[1] Ber. VIII, 1316.
[2] Ber. X, 622.
[3] Ber. VIII, 1566.
[4] Ber. XI, 1883.

$(C_6H_5)_2AsCH_3$ u. s. w. dar, mit denen sich später eingehender Michaelis und Link beschäftigten.[1]

Gleichfalls von La Coste und Michaelis wurden die p-Monotolylarsine[2] erhalten, die sich wie die Monophenylarsinverbindungen verhielten.

So ergab das Tolylarsenchlorür durch Chloraufnahme das Tetrachlorid $C_6H_4CH_3AsCl_4$ und dieses zersetzte sich mit Wasser zur Tolylarsinsäure, $CH_3.C_6H_4-AsO(OH)_2$. Naphtylarsenverbindungen z. B. $C_{10}H_7AsCl_2$ wurden von Kelbe dargestellt und untersucht. A. Michaelis und C. Schulte erhielten im Jahre 1881 eine Arsenverbindung, die den Azoverbindungen entsprach. Dieses Arsenobenzol[3] $C_6H_5As=AsC_6H_5$ hatte sich durch Reduction des Monophenylarsenoxydes mit phosphoriger Säure gebildet. Durch Reduction des Jodides $C_6H_5AsJ_2$ wurde ein Jodoarsenobenzol

$$\begin{matrix} C_6H_5AsJ \\ | \\ C_6H_5AsJ \end{matrix}$$

erhalten.

Ein Triphenylarsin wurde zuerst von Michaelis und La Coste und Michaelis erhalten. Es entsteht durch Erhitzen des Monophenylarsenoxydes auf 180—200°, indem dieses sich zu Arsentrioxyd und den genannten Arsin umlagert:

$$3\ C_6H_5AsO=(C_6H_5)_3As+As_2O_3.$$

Später fanden Michaelis und Reese eine bei weitem vortheilhaftere Darstellungsweise, indem sie zeigten, dass sich Arsenchlorür, Brombenzol und Natrium in ätherischer Lösung leicht zu Halogennatrium und Triphenylarsin umsetzen:

$$3\ C_6H_5Br+AsCl_3+6\ Na=(C_6H_5)_3As+3\ NaCl+3\ NaBr.$$

Das Triphenylarsin verbindet sich mit Chlor zu Triphenylarsinchlorid $(C_6H_5)_3AsCl_2$, das mit Alkalien in das

[1] Ann. Chem. 207. 193.

[2] Ber. Jahrg. 1878, 1889.

[3] Ber. XIV, 912.

Hydroxyd $(C_6H_5)_3As(OH)_2$, mit Schwefelwasserstoff in das Sulfid $(C_6H_5)_3AsS$ übergeht. B. Philips[1] zeigte, dass sich das Triphenylarsinoxyd auch nitriren lässt und dass das so erhaltene Trinitrotriphenylarsinoxyd $[C_6H_4(NO_2)]_3AsO$ zu dem Triamidophenylarsin $(C_6H_4NH_2)_3As$ reducirt wird. Auch eine gut krystallisirende Acetylverbindung dieses Amins $(C_6H_4NHCOCH_3)_3As$ liess sich erhalten.

Ein Tritolylarsin $(C_7H_7)_3As$ wurde von La Coste dargestellt.

Michaelis und Paetow[2] untersuchten die den Tolylarsinen isomeren Benzylverbindungen und erhielten sowohl das Tribenzylarsin $(C_6H_5CH_2)_3As$ als auch die Dibenzylarsinsäure $(C_6H_5CH_2)_2AsOOH$.

Auch Anisyl- und Phenethylgruppen wurden in das Arsentrichlorid eingeführt.

Michaelis und L. Weitz stellten Tri-, Di- und Monoanisylarsine dar, $(C_6H_4OCH_3)_3As$, $(C_6H_4OCH_3)_2AsCl$, $(C_6H_4OCH_3)AsCl_2$, ebenso das Triphenetylarsin $(C_6H_4OC_2H_5)_3As$. Ueber sehr interessante Verbindungen berichtet La Coste in seiner Habilitationsschrift „Ueber Benzarsinsäuren und deren Derivate". Giessen 1881.

Er beschreibt dort die von ihm als Mono-, Di- und Tribenzarsinsäure bezeichneten Derivate der Tolyl-Arsenverbindungen, deren CH_3-Gruppen oxydirt sind.

$$AsO\begin{cases}C_6H_4COOH\\(OH)_2\end{cases} = \text{Monobenzarsinsäure.}$$

$$AsO\begin{cases}(C_6H_4COOH)_2\\(OH)\end{cases} = \text{Dibenzarsinsäure.}$$

$$AsO(C_6H_4COOH)_3 = \text{Tribenzarsinsäure.}$$

Durch Reduction dieser Säuren erhielt er die benzarsenige Säure

$$AsO\begin{cases}(C_6H_4COOH),\\(OH)_2,\end{cases}$$

---

[1] Ber. XIX, 1031.

[2] Ber. XVIII, 41.

die dibenzarsenige Säure

$$AsO<\begin{matrix}(C_6H_4COOH)_2\\(OH)\end{matrix}$$ und

und die tribenzarsenige oder Arsentribenzoesäure

$$As(C_6H_4COOH)_3.$$

Ebenso erhielt La Coste auch die beiden entsprechenden Jodüre

$$As<\begin{matrix}(C_6H_4COOH)_2\\J,\end{matrix}$$

$$As<\begin{matrix}(C_6H_4COOH)\\J_2.\end{matrix}$$

Da nun in der Xylolreihe noch keine aromatischen Arsine bekannt waren, so unternahm ich es auf Anrathen des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis, das Verhalten der arsenhaltigen Xylolverbindungen und zwar der Monoxylylarsinverbindungen experimentell zu untersuchen.

Experimenteller Theil.

Um ein Monoxylylarsendichlorid darzustellen, wurde der Weg eingeschlagen, auf dem das Quecksilberdixylyl $Hg(C_8H_9)_2$ die Vermittlung zur Einführung der Chlorarsingruppe übernimmt. Es ist dann die Stellung derselben zu den CH_3 Gruppen des Xylols bekannt, da, vom bekannten Bromxylol ausgehend, man ja auch auf die Stellung des Quecksilbers im Quecksilberdixylyl und somit auch auf die des Chlorarsins mit Sicherheit schliessen kann.

Nun galt es vor allen Dingen, Quecksilberdixylyl in grösseren Mengen darzustellen. Es wurde der von Dreher und Otto angegebene und von Weller[1] näher beschriebene Gang eingeschlagen. m-Xylol wurde bromirt und der zwischen 201 und 203° übergehende Theil, der aus reinem Metabromxylol von der Stellung 1. 3. 4. besteht, verwendet. Mit Theerxylol verdünnt wurde das Bromxylol mit etwas Essigäther und der doppelten Menge des berechneten Natriumamalgams 24 Stunden auf eine Temperatur von 150—160° im Oelbad erhitzt. Der Procentgehalt des Amalgams spielte keine wesentliche Rolle. Versuche mit einprocentigem, anderthalb-, zwei-, vier- und fünfprocentigem Natriumamalgam gaben fast dieselben Ausbeuten. Es ist aber zu empfehlen, dasselbe möglichst gleich nach der Bereitung zu verwenden.

Aus vorher angestellten Versuchen im Kleinen hatte ich ersehen, dass Arsintrichlorid und Quecksilberdixylyl schon in der Kälte auf einander einwirken. Trotzdem wurde ein Gemenge von 10 g $Hg(C_8H_9)_2$ und 75 g $AsCl_3$ eine halbe Stunde auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt.

[1] Ber. XI, 1718.

Nach dem Erkalten schieden sich Nadeln von $Hg\,Cl_2$ aus und am nächsten Morgen konnte ich die überstehende Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen gebräunt hatte, leicht abgiessen. Der weisse krystallinische Rückstand bestand hauptsächlich aus Quecksilberchlorid, denn nachdem das anhaftende Arsentrichlorid durch Petrolaether abgewaschen war, löste sich der Niederschlag fast vollständig im Wasser, in welchem $Hg\,Cl\,(C_8\,H_9)$ nicht löslich ist. Die geringen Mengen, die sich in $H_2\,O$ nicht lösten, waren auch in Benzol nicht löslich, so dass sie als Verunreinigungen anzusehen waren.

Es hätte nun die Einwirkung nach folgender Formel vor sich gehen können.

$$As\,Cl_3 + Hg\,(C_8\,H_9)_2 = C_8\,H_9\,As\,Cl_2 + Hg{<}^{Cl}_{C_8\,H_9}$$

oder

$$2\ As\,Cl_3 + Hg\,(C_8\,H_9)_2 = 2\ As\,Cl_2\,C_8\,H_9 + Hg\,Cl_2$$

oder

$$As\,Cl_3 + Hg\,(C_8\,H_9)_2 = Hg\,Cl_2 + As\,Cl\,(C_8\,H_9)_2.$$

Ersterer Vorgang schien ausgeschlossen, da ja fast alles Quecksilber als $Hg\,Cl_2$ ausgefallen war. Nachdem beim Fractioniren fast alles Arsentrichlorid übergegangen war, stieg das Thermometer plötzlich von 140° bis über 250° und langsam weiter bis über 300°.

Der Siedepunkt des Monoxylylarsindichlorids liegt aber, wie spätere Versuche zeigten, bei 278°. Es schien also hauptsächlich Dixylylarsinchlorür gebildet zu sein; die Mengen waren jedoch zu gering, um näher untersucht zu werden. Zu bemerken war, dass sich der Fractionskolben bei ca. 250° weiss beschlug und sich allmälig freies Arsen ausschied. Das Destillat wurde selbst in einer Kältemischung nicht fest, während vorher von mir angestellte Versuche gezeigt hatten, dass Monoxylylarsenchlorid aus Arsentrichlorid beim Erkalten krystallisirte. Andere Versuche

wurden mit je 50 g Quecksilberdixylyl ausgeführt. Zu 500 g $AsCl_3$ wurden unter Umschütteln kleine Portionen der Quecksilberverbindung eingetragen, bis sich die 50 g gelöst hatten. Der Kolben wurde bei gewöhnlicher Temperatur ca. 20 Stunden stehen gelassen. Aus der wieder braun gewordenen Flüssigkeit wurde das ausgeschiedene Quecksilberchlorid abfiltrirt und das Arsentrichlorid abdestillirt. Nachdem $^3/_4$ des Inhaltes übergegangen waren, wurde erkalten gelassen und wiederum vom ausgeschiedenen Quecksilberchlorid abgegossen, darauf bei 320 mm Druck weiter destillirt. Das Thermometer zeigte, nachdem alles Arsentrichlorid übergegangen war, die grösste Zeit hindurch 210—220°, stieg aber auch zum Schluss bis 260°. Von zwei Fractionen dieser Destillation erstarrte die erst übergegangene in einer Kältemischung, wurde in Zimmertemperatur aber wieder flüssig. Die zweite Fraction erstarrte vollständig. Da sie vom ausgeschiedenen Arsen braun gefärbt war, wurde sie abgesaugt und der feste Rückstand umzukrystallisiren versucht.

Derselbe war löslich in Aether, Alkohol, Benzol, konnte aber aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallisirt erhalten werden.

Chlorbestimmungen der abgesaugten und abgepressten Krystalle ergaben mehrere Male zu geringen Mengen Chlor,

berechnet für $C_8H_9AsCl_2$:

28, 29 % Cl,

gefunden:

25, 68 % Cl; 26, 35 % Cl.

Ein $AsCl(C_8H_9)_2$ würde aber nur 11,08 % Cl beanspruchen. Da die Krystalle rauchten, war anzunehmen, dass entweder Arsentrichlorid in geringen Mengen an den Krystallen gehaftet habe, das sich mit der Luftfeuchtigkeit zu As_2O_3 umgesetzt hatte, oder das Monoxylylarsinchlorür, welches hier doch sicher vorlag, hätte sich mit der Luftfeuchtigkeit umgesetzt.

Im Petrolaether wurde schliesslich ein gutes

Krystallisationsmittel gefunden. Es löste sich nicht alles darin, sondern ein wenig weisses Pulver blieb zurück, das allem Anschein nach Arsentrioxyd war.

Aus dem Petrolaether erhielt ich über centimeterlange Nadeln, die oft strahlig, büschelförmig an einander gereiht waren.

Nachdem sie sofort zwischen Filtrirpapier abgepresst waren, wurden einzelne Krystalle ausgesucht und zur Cl-Bestimmung verwendet.

Die Zusammensetzung ergab sich als:

$$As Cl_2 (C_8 H_9).$$

0,1360 Substanz mit $AgNO_3$ aus schwach alkoholischer Lösung gefällt gaben 0,1550 g $AgCl$ = 0,03834 Cl.

0,2035 g Substanz gaben im geschlossenen Rohr mit Bleichromat verbrannt

$$0{,}2844\,g\ CO_2 \text{ und } 0{,}0668\ H_2O.$$

0,5010 g gaben bei Gelegenheit einer Cl-Bestimmung nach Carius 0,3110 As_2S_5.

Die Analyse des $C_8 H_9 As Cl_2$ ergab also:

Berechnet:	Gefunden:
Cl: 28,29 %	28,19 %
As: 29,88 %	30,04 %
C: 38,25 %	38,11 %
H: 3,58 %	3,65 %.

Das Mono-m-xylylarsindichlorid

krystallisirt in farblosen Nadeln (aus $AsCl_3$ sehr breit und lang, säulenförmig), die sich an der Luft weiss färben, indem das Chlorür theilweise in das Oxyd übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 41°, der Siedepunkt bei ca. 278°, unter 320 mm Druck bei 210—220°. An der Luft raucht es schwach, indem durch den Feuchtigkeitsgehalt derselben HCl entweicht.

Es setzt sich in kaltem Wasser langsam, in warmem und besonders bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali

sehr leicht um, ist aber darin nicht löslich. Wird eine Lösung von $AsCl_2(C_8H_9)$ in eine grössere Menge Wasser gegossen, so trübt sich dies milchig vom gebildeten Oxyd.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung

$$C_8H_9As\,Cl_2 + H_2\,O = 2\,HCl + C_8H_9AsO.$$

Das Xylylarsinchlorid addirt analog den Phenyl- und Tolylarsinchlorüren leicht Chlor.

Das Tetrachlorid

wurde erhalten, indem zu einer gewogenen Menge des Chlorürs in einer weithalsigen, gewogenen Flasche ein Cl-Strom geleitet wurde. Unter Erwärmen schmolzen die Krystalle zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder fest und krystallinisch wurde. Nachdem das etwa überschüssige Chlor durch CO_2 verdrängt worden war, hatte der Inhalt um die berechnete Menge zugenommen. Nach dem Wägen wurde das Tetrachlorid gleich in Alkohol gelöst und einer Chlorbestimmung unterworfen, da es an der Luft zum Oxychlorid sich umzusetzen beginnt.

Chlorbestimmung:

Glas- u. Xylylarsenchlorür	= 23,4875
Glas	= 23,0760
Monoxylylarsenchlorür . .	0,4115 g.
Zweite Wägung:	23,6065
	— 23,4875
Cl-Zunahme	= 0,1190 g
Berechnet	= 0,1164 g.

Diese 0,5279 g Tetrachlorid ergaben 0,9353 AgCl = 0,2313 Cl.

Berechnet für $C_8H_9AsCl_4$	= 44,09 % Cl
Gefunden	= 43,81 % Cl.

Das Tetrachlorid geht leicht in das Oxychlorid und aus diesem in die Säuren über, wenn Wasser oder feuchte

Luft hinzutritt. Es löst sich auch in Petrolaether, aber aus seinen Lösungen krystallisirt das Oxychlorid aus. Auch Jod und Brom scheinen addirt werden zu können, denn wenn man aetherische Jod- oder Bromlösung tropfenweise zur aetherischen Lösung des Chlorürs zusetzt, so entfärbt sie sich bis zu einem gewissen Punkte.

Die auskrystallisirenden Körper gaben aber selbst für Oxyjodid und Oxybromid zu geringe Mengen Halogensilber. Auch konnte durch Zusatz von Wasser keine Säure erhalten werden.

Bei quantitativem Zusatz von der berechneten Menge Brom in aetherischer Lösung erhielt ich ein Product, das durch Zersetzung mit Wasser nicht die Säure, sondern wie der Schmelzpunkt des entstandenen weissen Körpers ergab, ein Dibrommetaxylol lieferte. Es ging auch hier die Reaction wie in den homologen Reihen vor sich.

$$C_8H_9AsCl_2 + 4\,Br = C_8H_8Br_2 + AsCl_2Br + HBr.$$

Das Tetrachlorid zersetzt sich beim Erhitzen unter Aufwallen.

Das Monoxylylarsinoxyd

kann am leichtesten erhalten werden, wenn man eine wässerige Lösung von kohlensaurem Natrium mit Xylylarsenchlorid erwärmt.

Hierbei entweicht CO_2 und daran kann man auch leicht das Ende der Einwirkung erkennen.

$$C_8H_9As\begin{matrix}\cdots\\ Cl_2\\ \cdots\end{matrix} + Na_2\begin{matrix}\cdots\\ CO_3\\ \cdots\end{matrix} = C_8H_9AsO + 2\,NaCl + CO_2.$$

Zur Darstellung desselben konnte auch die von 180—200° übergegangene Fraction verwendet werden, die noch in reichlicher Menge Arsentrichlorid enthielt. Das Arsentrichlorid wurde zur arsenigen Säure resp. deren Na-Salz und ging mit vielem Wasser in Lösung, während das Oxyd als schmierige, fadenziehende Masse zurückblieb. Diese wurde in der Kälte allerdings härter, hatte aber immer noch

klebrige Beschaffenheit. Weder aus Alkohol noch aus Benzol war das Oxyd fest und krystallisirt zu erhalten, es wurde immer wieder schmierig. Nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure war es ziemlich trocken zu erhalten. Am besten bekommt man das Oxyd rein zur Analyse, wenn man eine abgekühlte Lösung desselben oder des Chlorids in Alkohol in stark gekühltes Wasser tropfen lässt. Es schlägt sich dann das Oxyd in kleinen Körnchen nieder, die nicht klebrig sind und leicht trocknen. In warmem Wasser aber ballt es sich zusammen zur schmierigen Masse. Es beginnt bei 150° zu sintern, ist aber bei 220° noch nicht volltändig geschmolzen.

Auf der Haut zieht es Blasen, deren Wunden ziemlich lange zur Heilung brauchen. In der Hitze ist der Geruch stechend, in der Kälte wenig bemerkbar. Es löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und anderen, in Aether aber fast garnicht. Auch in Wasser ist es etwas löslich, doch geht es beim längeren Kochen unter Oxydation in die Säure über, wie spätere Versuche zeigten.

0,1891 g Oxyd lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat im geschlossenen Rohr 0,3402 CO_2 und 0,0848 H_2O.

0,5530 g Oxyd ergaben nach dem Glühen mit Natronkalk, Lösen mit HCl, durch H_2S gefällt, 0,4350 As_2S_5.

Die Analyse ergab:

Berechnet für:	Gefunden:
C_8H_9AsO	
C = 48,98 %	49,07 %
H = 4,59 %	4,97 %
As = 38,26 %	38,07 %.

Das Oxyd addirt Chlor, Jod auch Brom, doch tritt bei letzterem theilweise Zersetzung ein. Die Jodadditionsverbindung, erhalten durch quantitativen Zusatz von Jod, bildete gelbliche krystallinische Krusten vom Schmelzpunkt 84°.

Das Monoxylylarsinoxychlorid

bildet sich leicht aus dem Oxyd beim Zuleiten von Chlor. Das Oxyd erweicht, indem unter Wärmeentwickelung eine Flüssigkeit entsteht, die in der Kälte erstarrt. Krystallinische weisse breite Nadeln. Schmelzpunkt 150°. 0,3650 g Monoxylylarsinoxyd nehmen 0,1305 g Cl auf, während der Formel nach 0,1322 g Cl addirt werden mussten.

Monoxylylarsinsulfid.

Dem Oxyd entspricht vollständig das Sulfid. Erhalten kann dasselbe werden, wenn man das Xylylarsinchlorid oder Xylylarsinoxyd in einer alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es fällt dann, da es in Alkohol nur wenig löslich ist, in gelblich weissen, dem Oxyd ähnlichen Flocken aus, die durch Wärmezufuhr klebrig und harzig werden. In Petrolaether, Alkohol und Aether ist es nur wenig löslich, aber in Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht, doch verharzen diese Lösungen bald und deshalb kann es aus ihnen auch nicht zur Krystallisation gebracht werden. Da es in Aether schwer löslich ist, kann es durch ihn sehr leicht gereinigt werden. Aus ihm scheidet es sich in weichen krystallinischen Flocken aus, die bei 133° schmelzen, vorher aber schon, wie das Oxyd, zusammensintern.

Eine Schwefelbestimmung durch Oxydation mit HNO_3 und fällen mit $BaCl_2$ lieferte folgende Resultate. Angewendet wurden 0,1310 g C_8H_9AsS. Diese ergaben 0,1355 g $BaSO_4 = 0{,}0200$ S.

Eine Verbrennung mit Bleichromat ergab:
0,4538 g Substanz lieferten 0,7565 g CO_2 und 0,1885 g H_2O.

Berechnet für: (C_8H_9AsS)	Gefunden:
S 15,09 %	15,26 %
C 45,28 %	45,05 %
H 4,25 %	4,55 %.

Mono m-xylylarsinsäure.

Diese Säure kann durch Umsetzen mit Wasser aus allen Monoxylylarsinverbindungen dargestellt werden, in denen das Arsen fünfwerthig auftritt, und in denen die noch übrigen 4 Affinitäten durch Halogen oder Sauerstoff und Halogen gesättigt sind. In Betracht kommen zur Darstellung nur das Tetrachlorid und das Oxychlorid, von denen ersteres, auch zuerst zum Oxychlorid wird, bevor es die Säure bildet.

$$C_8H_9AsCl_4 + H_2O = C_8H_9AsOCl_2 + 2HCl.$$
$$C_8H_9AsOCl_2 + 2H_2O = C_8H_9AsO(OH)_2 + 2HCl.$$

Die Säure krystallisirt aus Wasser, Alkohol, Benzol und Petrolaether, doch sind die besten Krystalle aus verdünntem Alkohol zu erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt dann bei 190°. Sie ist das Endproduct der Oxydation, sowohl des Dichlorides wie des Oxydes an feuchter Luft.

Bei einem Versuche, Oxyd aus länger aufbewahrtem Dichlorid durch Na_2CO_3 darzustellen, resultirte fast reine Säure. Es war allerdings sehr lange gekocht worden. Bei der Darstellung der Säure aus Tetrachlorid oder Oxychlorid erwärmt sich letzteres sehr stark. Indem die Masse ihr Volumen bedeutend vergrössert, erhielt man schneeweisse Säure, die unter dem Mikroskop deutliche Krystallform zeigt, die dem quadratischen System anzugehören scheint.

Die Analyse ergab: 0,1860 g Säure mit Bleichromat im Bajonetrohr verbrannt lieferten

0,0460 H_2O und 0,2930 CO_2.

Berechnet für $C_8H_9AsO(OH)_2$	Gefunden:
H 4,74 %	4,60 %, 4,96 %
C 42,24 %	41,88 %, 42,12 %.

Die Säure löst sich auch in Alkalien, indem sie dieselben neutralisirt.

Das Ammoniumsalz krystallisirt, während namentlich die Salze der Schwermetalle wenig Neigung dazu zeigen.

Letztere sind auch in Wasser weniger löslich, während die Alkalisalze grosse Löslichkeit zeigen. Durch Säuren werden alle Salze gelöst, d. h. es geht das Metall oder die Base an die anorganischen Säuren, und die Monoxylarsinsäure wird zurückgebildet, bleibt aber in Lösung, da die Säure in Wasser und Säuren auch löslich ist.

Ammoniumsalz.

Die Säure wurde in wässrigem Ammoniak gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt.

Es schieden sich beim Erkalten Krystallnadeln aus, die bei 136° schmolzen. Sie sind ziemlich luftbeständig, lösen sich in warmem Wasser und fallen beim Erkalten theilweise wieder aus.

Zur Analyse wurden 1,0679 g mit Natronlauge destillirt und das übergegangene Ammoniak bestimmt.

1,0679 Monoxylylarsinsaures Ammonium ergaben so 0,0735 g NH_3 = 6,81 % NH_3.

Berechnet für: $C_8H_9AsO\begin{matrix}OH\\ONH_4\end{matrix}$ = 6,88 %.

Berechnet für: $C_8H_9AsO(ONH_4)_2$ = 12,88 %.

Wir finden also auch hier, wie bei der Phenylarsinsäure, dass die Alkalisalze nur ein H-atom ersetzt haben.

Die Salze mit Schwermetallen sind aber sämmtlich ganz neutrale Salze.

Silbersalz.

$C_8H_9AsO(OAg)_2$.

Dasselbe wird erhalten, indem man zur Lösung der Säure salpetersaures Silber setzt und tropfenweise Ammoniak zufügt. Das Silbersalz fällt als weisser, pulvriger Niederschlag. Es färbt sich am Licht intensiv violett und ist in Wasser unlöslich.

Zur Analyse wurden 0,2115 g verwendet, mit HNO_3 zersetzt und das Silber mit verdünnter HCl gefällt. Ich erhielt so 0,1373 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsO(OAg)_2$	
48,57 % Ag.	48,41 % Ag.

Kupfersalz.

Aus einer genau neutralisirten Lösung der Säure fiel es auf Zusatz von $CnSO_4$ als schön hellblauer pulveriger Niederschlag, der in Wasser unlöslich war. Da durch ein einfaches Glühen des Salzes das Kupfer nicht als reines Oxyd erhalten werden konnte (es bildete sich eine Arsen-Kupferverbindung), wurden 0,2630 g Kupfersalz in HNO_3 gelöst und das Cu als CuO durch Natronlauge gefällt.

Analyse:

Es ergaben diese 0,2630 g 0,0700 CuO.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsO_3Cu$	
21,70 %Cu.	21,24 %.

Bleisalz.

$C_8H_9AsO_3Pb$.

Zur neutralisirten Säure wurde essigsaures Blei in Lösung zugesetzt.

Es fiel das Bleisalz weisspulverig.

Analyse:

0,3260 g gaben, nachdem die salpetersaure Lösung mit H_2SO_1 und Alkohol versetzt war, 0,2270 g $PbSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsO_3Pb$	
47,59 % Pb	47,55 % Pb.

Cobaltsalz.

$C_8H_9AsO_3Co$.

Es wurde als pulverförmiger, schön violetter Niederschlag erhalten, wenn zur neutralen Lösung der Säure $CoSO_4$ in Lösung zugesetzt wurde.

Analyse:

0,2070 g wurden in HNO_3 gelöst und durch NaOH Cobaltoxyd gefällt und geglüht.

Es resultirten 0,0574 Co_3O_4, nochmals in Wasserstoffstrom geglüht 0,0424 metallisches Co.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsO_3Co$	
20,45 % Co	20,49 % Co.

Eisensalz.

Zur neutralisirten Lösung wurde Eisenvitriollösung hinzugefügt. Das Eisensalz fiel erst weisslich, dann auf Zusatz von mehr Eisenlösung dunkelbraun. Getrocknet erschien das Salz gelblich. Da das Glühen im Tiegel, wie beim Kupfersalz, auch zu hohe Resultate lieferte, so wurde das Eisensalz mit HNO_3 zerstört und dann das Eisen durch NH_3 gefällt.

0,2015 g gaben so 0,0556 Fe_2O_3.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_9AsO_3Fe$.	
19,72 % Fe.	19,31 % Fe.

Das sich erst weiss ausscheidende Salz wurde auch einer Untersuchung unterzogen. 0,2510 g desselben gaben 0,0465 Fe_2O_3 = 12,97 %. Ein Salz von der Zusammensetzung $C_8H_9AsO_3H)Fe$ verlangt nur 10,89 %, $(C_8H_9AsO_3)_3Fe_2$ dagegen 14,07 % Fe.

Wahrscheinlich ist das sich erst bildende Eisensalz saurer Natur. Das Eisensalz ist aber immer constant fällbar; erst beim Erhitzen mit überschüssiger Eisenlösung geht die Bildung des gelben Salzes vor sich.

Mit anderen Metalllösungen giebt die Säure folgende Reactionen:

Durch Zusatz von Platinchlorid entsteht ein gelber Niederschlag.

Durch Zusatz von Quecksilberoxydullösung fällt ein weisses luft- und lichtbeständiges Oxydulsalz.

Quecksilberoxydlösungen fällen ein Salz, das sich bald zersetzt.

Das Magnesiumsalz fällt durch $MgSO_4$ rein weiss.

Diese Salze fielen alle amorph aus und sind frisch gefällt durch aufgenommene Feuchtigkeit sehr voluminös, sodass sie auf Thonplatten getrocknet werden mussten.

Arsenoxylol.

$$C_8H_9As$$
$$\|$$
$$C_8H_9As.$$

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Monoxylylarsenoxyd mit einer concentrirten Lösung von phosphoriger Säure scheidet sich ein gelblich weisser, in Alkohol und Aether nur wenig löslicher Körper aus, welcher der Analyse zufolge Arsenoxylol war. In Schwefelkohlenstoff sowie in Petrolaether ist das Arsenoxylol sehr leicht löslich, seine Lösungen verharzen aber leicht, so dass die Krystallisationsversuche resultatlos blieben.

Bei 188° beginnt es zu schmelzen.

Es kann, da es in Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich ist, damit sehr leicht gereinigt werden.

Die Verbrennung ergab:

1. 0,2714 g Arsenoxylol wurden innig mit gepulvertem Bleichromat gemischt und im geschlossenen Rohr verbrannt. Sie lieferten

0,5266 CO_2 und 0,1144 g H_2O.

2. 0,2350 g ebenso verbrannt gaben

0,4572 g CO_2 und 0,1123 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(AsC_8H_9)_2$	1.	2.
C 53,33 %	52,91 %	53,05 %
H 5,00 %	4,68 %	5,31 %.

Das Arsenoxylol addirt Chlor und wird beim fortgesetzten Behandeln zum Tetrachlorid. Brom wird auch

addirt und wahrscheinlich wird das Oxybromid an der Luft gebildet, denn mit Wasser versetzt, schied sich die Säure aus.

Die Bildung des Arsenoxylols aus dem Monoxylylarsenoxyd durch phosphorige Säure können wir uns nach folgender Gleichung erklären:

$$2\,C_8H_9AsO + 2\,H_3PO_3 = (AsC_8H_9)_2 + 2\,H_3PO_4.$$

Die phosphorige Säure hat dem Oxyd Sauerstoff entzogen und dadurch ist eine doppelte Bindung zwischen den As-Atomen eingetreten.

Jodoarsenoxylol.

$$\begin{array}{l} J{-}As{-}C_8H_9 \\ \quad\quad | \\ J{-}As{-}C_8H_9. \end{array}$$

Setzt man zu in Alkohol suspendirtem Arsenoxylol eine alkoholische Jodlösung, so beginnt sich das Arsenoxylol zu lösen und die Jodfärbung verschwindet. Als die Lösung anfing gelblich zu werden und nachdem das Arsenoxylol vollständig gelöst war, wurde die Lösung verdunstet. Es schieden sich gelbliche Krusten ab, die unter dem Mikroskop deutliche Krystallbildung erkennen liessen, die Kanten der Krystalle waren stärker gelb gefärbt, wie die anderen Theile. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether zeigten sie den Schmelzpunkt 85°. Diese Verbindung wurde einer Jodbestimmung unterworfen.

0,1895 g gaben 0,1685 g $AgJ = 0{,}0910\,J = 48{,}04\,\%$ J.

0,4070 g einer anderen Darstellung ergaben 0,3620 $AgJ = 48{,}30\,\%$ J. Es sind dieses also ziemlich übereinstimmende Resultate. Nun würde aber eine Verbindung $C_8H_9AsJ_2$ 58,53 % Jod erfordern, während einer Verbindung $(JAsC_8H_9)_2$ nur 41,27 % J entsprechen. Auch eine Verbrennung gab keinen rechten Aufschluss. 0,3510 g gaben 0,3420 g CO_2 und 0,0955 $H_2O = 26{,}68\,\%$ C und 3,02 % H.

Für $C_8H_9J_2As$ würden aber nur 22,14 % C und für $(C_8H_9AsJ)_2$ 31,22 % erforderlich sein.

Da die Krystalle unter dem Mikroskop dunklere Randpartien zeigten, so musste ich annehmen, dass die Verbindung Jodoarsenoxylol $(JAsC_8H_9)_2$ sei, das mechanisch etwas Jod gebunden hatte. Deshalb wurden berechnete Mengen Jod zum Arsenoxylol zugesetzt. Da zeigte sich dann, dass die Lösung, die nur ein Atom Jod auf AsC_8H_9 gelöst enthielt, ganz farblos war, während die mit der doppelten Menge J dunklere Färbung angenommen hatte. Beim Auskrystallisiren gab erstere Verbindung gelbliche, krystallinische Krusten, die den zuerst dargestellten sehr ähnlich waren. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 89°, sie waren auch löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholischen Lösungen zeigen beim öfteren Umkrystallisiren Neigung zum Verharzen.

Eine Jodbestimmung ergab:

0,3470 g Subst. lieferten 0,2635 AgJ = 0,1424 J.

Berechnet für $JAsC_8H_9$	Gefunden:
41,27 % J.	41,01 % J.

Also es lag das Jodoarsenoxylol vor, ein Analogon des Jodoarsenobenzols

$$\begin{array}{l} J—As\ C_6H_5 \\ \quad\ | \\ J—As\ C_6H_5. \end{array}$$

Die beiden Arsenatome hängen durch einfache Bindung zusammen. Die Lösung des Arsenoxylols, dem die doppelte Menge Jod zugesetzt war, verharzte fast vollständig, nur eine minimale Menge dunkelbrauner Krystalle konnte erhalten werden, die den Schmelzpunkt 110° zeigten.

Brom zeigte analoges Verhalten wie Jod. Suspendirtes Arsenoxylol löste sich auch bei Bromzusatz, doch konnten die Lösungen nicht zur Krystallisation gebracht werden, da sie verharzten.

Bei überschüssigem feuchten Brom (in Dampfform) zum festen Arsenoxylol scheint sich das Oxybromid zu

bilden, oder doch eine fünfwerthiges Arsen enthaltende Verbindung, denn durch Wasserzusatz scheidet sich die Säure aus.

Mononitromonometaxylylarsinsäure.

$C_8H_8(NO_2)AsO(OH)_2$.

Monoxylylarsinsäure löst sich beim Erwärmen in verdünnter HNO_3 auf. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft.

Beim Erkalten schieden sich ölartige Tropfen aus, die bald zu Krystallen erstarrten, deren Schmelzpunkt 199—200° betrug.

Die eingedampfte Lösung setzte auch Krystallkrusten an, die einen um 3° höheren Schmelzpunkt hatten.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Reinigen mit Alkohol und Aether zeigten beide gleichmässig einen Schmelzpunkt 200°.

Bei einer Stickstoffbestimmung fand sich der Gehalt an N für eine Mononitrosäure jedoch viel zu gering.

0,3270 g gaben 0,00366 g N = 1,12 %.

0,2380 g gaben 0,00295 g N = 1,24 %.

Ein Silbersalz gab zuviel Silber. 0,2030 g lieferten 0,1300 Ag Cl = 48,47 %. Berechnet für $C_8H_8NO_8AsO(OH)_2$ sind aber 5,01 % N und für $C_8H_8(NO_2)AsO_2Ag_2$ = 44,18 % Ag.

Es war in der untersuchten Säure also neben der Nitrosäure noch nicht nitrirte Arsinsäure vorhanden und zwar in Menge. Versuche, die mit rauchender HNO_3 angestellt wurden, und zwar in der Wärme, führten auch nicht zur gewünschten Nitrosäure, da die Säure vollständig zerstört wurde.

Erst durch Einwirken von rauchender HNO_3 auf Monoxylylarsinsäure unter Abkühlung mit einer Kältemischung gelang es, reine Nitrosäure darzustellen. Nach vollendeter Reaction wurde die Säurelösung verdünnt,

worauf sich nach einiger Zeit beim Eindampfen blättchenartige, kurze Nadeln ausschieden, die den Schmelzpunkt 207° hatten.

Die Stickstoffbestimmung ergab: 0,3280 g der Nitrosäure lieferten 0,01598 g N.

Berechnet für $C_8H_8(NO_2)AsO(OH)_2 = 5{,}01$ % N.

Gefunden 4,87 % N.

Von den Salzen der Säure liess sich am leichtesten das Silbersalz erhalten. Zu diesem Zweck wurde zu einer Auflösung der Säure in Wasser Silbernitrat zugesetzt, wodurch noch kein Niederschlag erfolgte. Der erste darauf zugesetzte Tropfen Ammoniak bewirkte schon ein Ausfallen des Salzes. Es wurde genau neutralisirt; der Endpunkt lässt sich leicht erkennen, da das Silbersalz sowohl in sauren wie in alkalischen Lösungen nicht ausfällt, sondern nur in neutralen.

Das Salz wurde abgesaugt und nachdem es auf Thonplatten getrocknet war, analysirt. Licht musste möglichst abgehalten werden, da sonst Zersetzung eintrat, und sich das Salz violett färbte.

0,2130 g gaben nach der Zersetzung mit Salpetersäure und Fällen mit HCl 0,1505 AgCl = 0,0944 Ag.

Berechnet für $C_8H_8(NO_2)AsO(OAg)_2 = 44{,}18$.

Gefunden 44,32 % Ag.

Die Nitrosäure ist in Wasser, Alkalien und Säuren löslich, in Alkohol und Aether wenig. Bei über 300° zersetzt sie sich unter Verpuffen. Sie bildet leicht Salze, von denen die der Schwermetalle in Wasser unlöslich sind und daher aus der neutralen Lösung eines Alkalisalzes der Säure leicht gefällt werden können.

Mehr Nitrogruppen einzuführen, gelang mir nicht. Gleichzeitig möchte ich noch bemerken, dass nur eine Mononitrosäure beobachtet wurde.

Toluarsinsäure.

$$C_6H_3<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\quad AsO(OH)_2.$$

Entsprechend der von Weller[1] erhaltenen Toluphosphinsäure, versuchte ich es, eine analoge Arsen-Verbindung zu erhalten. Weller oxydirte am Xylolrest eine CH_3gruppe zu COOH durch Kaliumpermanganat.

Zur Darstellung wurden ca. 4 g der Xylylarsinsäure in überschüssiger Natronlauge gelöst in einem Kolben, der einen Liter Inhalt hatte, stark verdünnt und nun die berechnete Menge übermangansaures Kalium in kleinen Portionen in Lösung zugesetzt. Der Kolben wurde auf dem Wasserbad bis 50—60° erwärmt und erst wenn die durch den Zusatz des $KMnO_4$ bewirkte Rothfärbung verschwunden war, wurden neue Mengen hinzugefügt.

Nach drei Tagen war die Oxydation vollendet, die Lösung hatte eine blauviolette Färbung angenommen. Das gebildete Mangansuperoxyd, das sich als brauner Niederschlag ausgeschieden hatte, wurde nun abfiltrirt und die Lösung der gebildeten Toluarsinsäure resp. des Natronsalzes zur Trockne eingedampft, dann in Salzsäure gelöst und nochmals eingedampft. Beim Lösen war CO_2-Entwicklung nicht zu bemerken. Eine Zerstörung der Säure schien also nicht eingetreten zu sein.

Nun wurde der weisse Rückstand, der aus der Säure, Kochsalz und wenig Manganchlorid bestehen konnte, denn etwas MnO_2 hatte sich nachträglich noch ausgeschieden, mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels zeigte sich am Rand der Krystallschale ein weisser krystallinisch erscheinender Ueberzug.

Als die grösste Menge verdunstet war, schieden sich kleine Mengen flockiger weissgrauer Substanz aus, die

---

[1] Ber. XX, 1720.

aber zu gering waren, um gesondert untersucht zu werden.

Die Umsetzung zwischen $KMnO_4$ und der Arsinsäure konnte folgendermassen erfolgt sein:

$$AsO_3H_2 - C_7H_6 - CH_3 + 2KMnO_4 + H_2O = AsO_3H_2C_7H_6COOH + 2MnO_2 + 2KOH.$$

Die in weissen Krusten abgeschiedene Substanz wurde mehrmals umkrystallisirt und ergab sich dann in der That als Toluarsinsäure.

0,3110 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit gepulvertem Bleichromat (innig gemischt der schweren Verbrennbarkeit wegen) 0,4168 CO_2 und 0,1050 H_2O.

Berechnet für: $C_7H_6COOHAsO_3H_2$	Gefunden:
C 36,92 %	36,56 %
H 3,46 %	3,75 %.

Die Toluarsinsäure löst sich in Alkohol, Aether und auch in Wasser. Mit wässerigen Alkalien zusammengebracht, entstehen leicht lösliche Salze.

Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen, und zwar tritt vollständige Zersetzung bei über 300° ein.

Nach der Angabe von Weller[1] lassen sich von der analogen Toluphosphinsäure schwer neutrale Salze erhalten, in Folge dessen von den Salzen nicht auf die Basicität der Säure geschlossen werden konnte. Bei der hier vorliegenden Toluarsinsäure liegen die Verhältnisse ebenso. Das Silbersalz, aus der neutralisirten Säure durch Zusatz von $AgNO_3$ erhalten, wurde auf Thonplatten getrocknet und analysirt.

0,5062 g ergaben

$$0{,}3100\ AgCl = 46{,}11\ \%\ Ag.$$

Wenn das vorliegende Silbersalz der dreibasischen Toluarsinsäure vollständig neutral wäre, so müsste es

[1] Berichte XX, I. Seite 1720.

nach der Berechnung 55,5 % Silber enthalten. Es sind aber nur annähernd 2 Atome Silber eingetreten, denn einer Formel

$$(C_7H_6)(COOH)AsO\begin{matrix}OAg\\OAg\end{matrix}$$

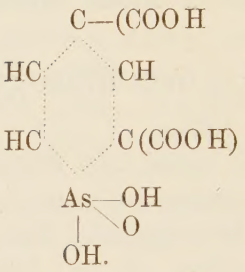
entsprechen 45,4 % Silber.

Die Arsinsäuren haben beim Erhitzen oder auch schon im Exsiccator das Bestreben, unter Abspaltung von H_2O in ihr Anhydrid überzugehen. Nun war es auch von Interesse zu beobachten, ob bei Arsincarbonsäuren dieselbe Abspaltung stattfindet. Zu diesem Zweck wurde die Gewichtsabnahme von 0,5705 g Toluarsinsäure, die im Standgläschen längere Zeit einer immer steigenden Temperatur ausgesetzt wurde, festgestellt. Wenn die Anhydridbildung vollständig eingetreten wäre, hätte die Gewichtsabnahme der Toluarsinsäure 6,99 % betragen müssen.

Nach 6stündigem Erhitzen auf 110° war eine Abnahme zu constatiren von 0,0215 g = 3,8 %. Nach weiterem dreistündigen Erhitzen auf 140° betrug die Abnahme 0,0235 g, nach weiterem vierstündigen auf 170° 0,0280 g, nach einstündigem auf 190° 0,0370 g = 6,51 %. Nach weiterem Erhitzen bei derselben Temperatur, fing die Säure an, sich zu bräunen und ergab erst nach 5 Stunden eine weitere Abnahme von 1,56 % (also im Ganzen 8,07 %), doch war schon theilweise Zersetzung eingetreten. Wir können also wohl annehmen, dass eine Anhydridbildung vor sich geht und bei 190° beendet ist.

Weller giebt an, dass ihm die Darstellung einer Phtalophosphinsäure nicht gelang. Es wurde nun versucht, ob die entsprechende Arsinsäure zu erhalten wäre.

Phtaloarsinsäure.



4 g der Xylylarsinsäure wurden langsam mit der berechneten Menge $KMnO_4$ oxydirt. Hierbei wurde ebenso verfahren, wie bei der Darstellung der Toluarsinsäure. Die Oxydation wurde bei einer Temperatur von 50 bis 60° vorgenommen und dauerte 7 volle Tage (also über 150 Stunden). Dann wurde, da die Lösung entfärbt schien, das Mangansuperoxyd abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, mit Salzsäure versetzt, wobei nur geringe Kohlensäureentwickelung wahrzunehmen war, und dann der nach nochmaligem Verdampfen hinterbleibende Rückstand mit vollständig absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether ausgezogen. Bei der Krystallisation bildeten sich wieder weisse krystallinische Krusten, die denen der Toluarsinsäure ziemlich ähnlich waren.

Die bei der Toluarsinsäure seiner Zeit erwähnte Flockenabscheidung war diesmal nicht zu bemerken. Ich nehme an, dass diese Flocken, die isomere (vielleicht β-) Toluarsinsäure gewesen sind, die in geringen Mengen nebenher sich gebildet hatte.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde die Säure der Verbrennung unterzogen.

0,4035 Substanz gaben nach dem Verbrennen mit Bleichromat im geschlossenen Rohr 0,4808 g Kohlensäure und 0,0930 Wasser; 0,2020 Substanz ergaben 0,2355 CO_2 und 0,0880 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_3(COOH)_2AsO(OH)_2$		
C 33,10 %	32,49 %	31,73 %
H 2,41 %	2,56 %	2,62 %.

Die namentlich bei der zweiten Verbrennung zu geringe Menge Kohlenstoff lässt sich wohl durch die schwere Verbrennbarkeit der Substanz erklären. Wäre nur eine CH_3-Gruppe oxydirt, würde um 4 % Kohlenstoff mehr vorhanden sein. Die Analysen sprechen für die Annahme, dass hier wirklich die Phtaloarsinsäure vorlag. Auch diese Säure zersetzte sich ohne zu schmelzen, so dass auch hierin kein Unterschied zwischen den beiden Carbonsäuren festzustellen war.

Obgleich ja schon bei der Toluarsinsäure die Salze keinen Aufschluss über die basische Natur der Säure ergaben, so wurde doch das Silbersalz analog dem der Toluarsinsäure dargestellt und analysirt.

0,6870 g lieferten 0,4100 AgCl = 44,9 %. Berechnet für 4 Ag wären 67,1 %, für 2 Ag 42,4 %. Es scheinen also auch hier nur die Wasserstoffatome des Arsinsäurerestes durch Silber ersetzt zu sein. Auch andere Salze, die sich im Allgemeinen nicht leicht erhalten lassen, waren zur Feststellung der Basicität nicht geeignet.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Mit Vergnügen ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.